

DERWENT-ACC- 1991-234157

NO:

DERWENT- 199132

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrochromic element - comprises colouring layer formed by alternating electrochromic material and high molecular wt. polymer

PATENT-ASSIGNEE: SEKISUI CHEM IND CO LTD[SEKI]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0290632 (November 8, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03152183 A	June 28, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03152183A	N/A	1989JP-0290632	November 8, 1989

INT-CL (IPC): C09K009/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03152183A

BASIC-ABSTRACT:

In an electrochromic element which comprises a transparent electrode, a counter electrode and a colouring layer and an electrolyte layer inserted between two electrodes, the colouring layer is formed by more than two electrochromic materials, alternating electrochromic material and high molecular wt. polymer.

Pref. electrochromic materials are transient metal oxides, chelate cpds. of phthalocyanine, Prussian blue, viologen, polyaniline, polypyrrole, polythiophene and polyacetylene. Pref. high molecular wt. polymers are non-conductive polymers such as polypropylene, polyethylene, polycarbonate, polyesters and polyethers and conductive polymers e.g. polypyrrole, polythiophene and polyacetylene. Electrolyte layer may be solid or liquid and inorganic dielectric thin film, polyelectrolyte film or organic solvent solns. of polyelectrolytes.

USE/ADVANTAGE - Electrochromic element is suitable for mfg. electrochromic displays which can replace liq. crystal displays. Electrochromic element can realise a halftone and a shade of colour.

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE-TERMS: ELECTROCHROMIC ELEMENT COMPRIZE COLOUR LAYER FORMING  
ALTERNATE ELECTRO CHROMIC MATERIAL HIGH MOLECULAR WEIGHT  
POLYMER

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-152183

⑬ Int. Cl.

C 09 K 9/02

識別記号

府内整理番号

A 8930-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロクロミック素子

⑯ 特 願 平1-290632

⑰ 出 願 平1(1989)11月8日

⑮ 発明者	是 本 敏 宏	大阪府茨木市見付山2丁目1番6号
⑮ 発明者	井 上 健	大阪府三島郡島本町若山台2丁目2番22号
⑮ 発明者	藤 坂 朋 弘	大阪府三島郡島本町百山2番2号
⑮ 発明者	末 崎 積	大阪府茨木市見付山2丁目1番6号
⑮ 出願人	積水化学工業株式会社	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

## 明細書

## 発明の名称

エレクトロクロミック素子

## 特許請求の範囲

- 透明電極と対向電極の間に発色層と電解質層が配されているエレクトロクロミック素子において、前記発色層が2種類以上のエレクトロクロミック材料で形成されていることを特徴とするエレクトロクロミック素子。
- 透明電極と対向電極の間に発色層と電解質層が配されているエレクトロクロミック素子において、前記発色層がエレクトロクロミック材料と高分子樹脂で形成されていることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はエレクトロクロミック素子に関する。

## (従来の技術)

近年、液晶表示装置に変わる新しい表示装置としてエレクトロクロミック素子が注目されて

いる。エレクトロクロミック素子は液晶に比べて視覚依存性がなく、表示が鮮明であり、またメモリー効果があるため電力を消費しないで表示し続けることができる。

エレクトロクロミック素子は電圧印加や電流によって光吸収特性の変化するエレクトロクロミズムを利用したものであり、このような性質を持つ材料として無機系材料と有機系材料に大別できる。無機系材料としては、酸化タンゲステンなど遷移金属の酸化物やブルシアンブルーなどの錯体がおもに研究されている。また有機系材料としてはフタロシアニンやビオローゲン錯体の他に、導電性高分子材料が研究されている。

無機系材料の変色機構は、一般に遷移金属の電荷移動によりスペクトル構造が変化することによる。このため色変化の応答速度は有機系材料に比べると速いが、電荷移動反応にプロトンが関与することが多く、電極の劣化が起こりやすい。また、有機系材料に比べると色調に乏し

い。有機系材料でも、フタロシアニンなどは基板へ蒸着するが電極との密着性に問題がある。これに対し導電性高分子は、膜の作成が容易で大面积化が可能であるという利点を有しており、種々の提案がなされており、たとえば特開昭61-238028号公報にはポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン等のフィルムを使用することが提案されている。

しかしながら、上記のいずれかの場合にも中间色の色変化や濃淡の変化をおこすのは困難であり、エレクトロクロミック素子として使用するには不充分であった。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は上記欠点に鑑み、中间色の色変化もしくは濃淡の変化をするエレクトロクロミック素子を提供することにある。

#### (課題を解決するための手段)

本発明のエレクトロクロミック素子は透明電極と対向電極の間に発色層と電解質層が配されたものであり、前記発色層が2種類以上のエレ

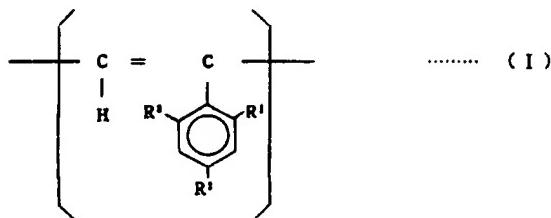
てもよく、たとえばポリ(0-トリメチルシリルフェニル)アセテレン、ポリフェニルアセテレン、ポリ(0-トリフルオロメチルフェニル)アセテレン、ポリ(0-メチルフェニル)アセテレン、ポリ(0-ヒーブチルフェニル)アセテレン、ポリ(2,6-ジメチル-0-ヒーブチルフェニル)アセテレン等が挙げられる。

上記アセテレン系ポリマーの製造方法は任意の方法が採用されてよく、たとえば特開昭63-92619号公報に記載されている方法で製造される。

発色層の形成方法は任意の方法が採用されてよく、たとえば2種類のエレクトロクロミック材料をその共通溶媒に溶解し、塗布乾燥する方法、一方のエレクトロクロミック材料を溶媒に溶解した溶液に、その溶媒に溶解しないエレクトロクロミック材料を添加分散した後塗布乾燥する方法、一種のエレクトロクロミック材料を溶媒に溶解もしくは分散し、塗布乾燥した後、他のエレクトロクロミック材料を溶媒に溶解もしくは分散し、塗布乾燥して積層する方法があげられる。

クトロクロミック材料で形成されていることを指とする。

上記エレクトロクロミック材料としては従来公知の任意のものが使用可能であり、たとえば酸化タンクスチタンなどの遷移金属の酸化物、ブルシアンブルー、フタロシアニン、ビオローグンなどの錯体、ポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等があげられるが、一般式(I)で示されるポリアセチレンが好適に使用される。



式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、炭素数10以下のアルキル基、トリフルオロメチル基又はトリアルキルシリル基(アルキル基は炭素数6以下)であつて、同一であつてもよいし、異なつてい

本発明のエレクトロクロミック素子は、透明電極と対向電極の間に発色層と電解質層が配置されている。即ち発色層は透明電極と対向電極のいずれか一方に密着し、電解質層は他方の電極に密着しており、発色層と電解質層の界面では、電極界面での電荷移動に伴いイオンが自由に入り出する構造を持つている。

本発明で使用される透明電極は透明な電極であればよく、例えば酸化インジウム、酸化錫、酸化チタンなどの半導体薄膜、金、銀などの金属薄膜、これらの薄膜が蒸着などによりガラス、プラスチックフィルム等に積層されたもの等が挙げられる。

本発明で使用される対向電極は従来公知の任意の電極が使用でき、上記透明電極のほか、金属板、無定形酸化タンクスチタン-鉄錯体、遷移金属酸化物、カーボン焼結体、酸化マンガン等が挙げられる。

本発明で使用される電解質層は固層であつてもよいし、液層であつてもよく、たとえば次のものが挙げられる。

(1) 酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン等

の無機誘電体薄膜。

(2) 過塩素酸リチウム、カウフツ酸テトラエチルアンモニウム、ヨウ化リチウムの電解質とポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンオキサイドなどの樹脂成分を、両者を溶解し得る溶媒に溶解した後溶媒を除去することによつて得られる高分子電解質。

(3) 上記電解質をアセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒に溶解した液態電解質。

2番目の発明では発色層がエレクトロクロミック材料と高分子樹脂で形成される。

エレクトロクロミック材料が2種以上併用されてよいことはいうまでもない。

上記高分子樹脂とはエレクトロクロミック性能を有さず接着性を有するものであつて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル等の導電性を有さない高分子樹脂、ポリビニール、ポリチオフェン、ポリ(ロートリメチルシリルフェニルアセチレン)の如きポリアセチレン等の導電性高分子樹脂があげられる。

コートし乾燥して発色層を積層し、作用電極を作製した。

次に過塩素酸リチウム0.01モルを50mlのプロピレンカーボネートに溶解して電解質層を作成した。

対向電極として、ガラス板に酸化インジウム-塩化錫が蒸着された透明電極を用い、前記プロピレンカーボネート溶液中に作用電極および銀-塩化銀参照電極とともに浸漬し、作用極上の発色層を電気化学的に酸化還元した。酸化状態及び還元状態での紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、還元状態での吸収極大は472nmにあらわれ、ポリ(ロートリメチルシリルフェニル)アセチレン及びポリ(ロートリフルオロメチルフェニル)アセチレンそれぞれ単独の場合(それぞれ542nm、458nm)の中間であつた。また酸化状態では吸収極大が赤外領域にあるため無色を示し、エレクトロクロミック性が示された。

実施例2

尚、発色層は通電により発色層が発色するだけの導電性が必要であり、導電性を有さない高分子樹脂を使用する際には上記導電性を有する程度にエレクトロクロミック材料と導電性を有さない高分子樹脂を適宜複数に配するか、導電性を有さない高分子樹脂に導電性高分子樹脂、電解質を添加して導電性を付与する必要がある。上記発色層の形成方法は任意の方法が採用されてもよく、たとえばエレクトロクロミック材料と高分子樹脂及び必要ならば導電性樹脂や電解質を溶媒に溶解もしくは分散し、塗布乾燥する方法があげられる。

(実施例)

次に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

ポリ(ロートリメチルシリルフェニル)アセチレン及びポリ(ロートリフルオロメチルフェニル)アセチレン0.5タダツをトルエン5mlに溶解した溶液をガラス板に酸化インジウム-塩化錫が蒸着された透明電極の蒸着層上にスピ

実施例1においてポリ(ロートリフルオロメチルフェニル)アセチレンの代わりにポリ(1-メチル-2-フェニルアセチレン)を用いた以外は、実施例1と同様に行つた。

紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、還元状態での吸収極大はポリ(ロートリフルオロメチルフェニル)アセチレン単独の場合と同一波長の458nmに現れたが、吸光度は単独の場合の約半分になつた。

比較例1

ポリ(ロートリメチルシリルフェニル)アセチレン1タをトルエン5mlに溶解した溶液を発色層に用いた以外は実施例1と同様に行つた。

還元状態での紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、吸収極大は542nmに現れた。また酸化状態ではプロードな吸収が赤外領域に現れ、無色を示した。

比較例2

ポリ(ロートリフルオロメチルフェニル)アセチレン1タをトルエン5mlに溶解した溶液を

有機発色剤に用いた以外は実施例1と同様に行  
つた。

還元状態での紫外可視吸収スペクトルを測定  
した結果、吸収極大は458 nmに現れた。また  
酸化状態ではブロードな吸収が赤外領域に現れ、  
無色を示した。

(発明の効果)

本発明のエレクトロクロミック素子の構成は  
上述の通りなので、中间色の色変化もしくは漫  
談の変化を示す。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 雄